



Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑪

638 360 G

②1 Gesuchsnummer: 4584/81

⑦1 Patentbewerber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

②2 Teilgesuch von: 15793/76

⑦2 Erfinder:
Dr. Hans-Peter Kühlthau, Leverkusen (DE)

③0 Priorität(en): 19.12.1975 DE 2557503
28.07.1976 DE 2633767

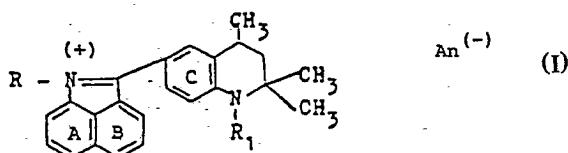
⑦4 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

④2 Gesuch
bekanntgemacht: 30.09.1983

⑤6 Recherchenbericht siehe Rückseite

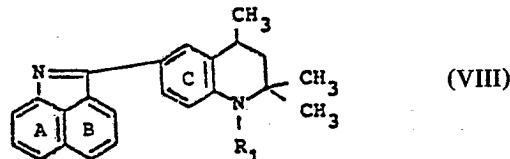
⑤4 Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Farbstoffe.

⑤7 Neue kationische Farbstoffe der Formel I



in der die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, und in der die cyclischen und acyclischen Reste R und R₁ und die Ringe A, B und C einen oder mehrere nicht-ionische Substituenten und/oder Carboxygruppen enthalten können, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R und R₁ eine C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt oder enthält, werden erhalten, indem man Verbindungen der Formel VIII

mit einem den Rest R einführenden Quaternierungsmittel R-An umsetzt, wobei, falls das Quaternierungsmittel ein Alkylenoxid oder eine α, β-ungesättigte Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Nitril davon ist, eine ein Anion An(-) liefernde Säure zugegen ist, mit der Massgabe, dass R₁ eine C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt oder enthält, wenn der durch das Quaternierungsmittel eingebrachte Rest R keine C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist oder enthält. Die neuen Farbstoffe können zum Färben, Bedrucken und Massefärben natürlicher und synthetischer Materialien verwendet werden.





RAPPORT DE RECHERCHE

RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 15735/86

I.I.B. Nr.:

HO 12428

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente

Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications concernées Betrifft Anspruch Nr.
X	<p><u>FR - A - 2 247 513 (BAYER)</u></p> <p>* Seite 1, Formel 1; Seite 8, Zeile 11 bis Seite 10, Zeile 28; Seite 18, Zeile 32-38; Seite 22, Zeile 30-33 und 36; Seite 23, Zeile 13-14 und 17-19 usw. *</p> <p>---</p>	1-11
A	<p><u>JA - B - 72/24244 (MITSUBISHI)</u></p> <p>* Seite 5, obere Formel *</p> <p>---</p>	<p>1</p> <p>C 09 B 57/00</p>
A	<p><u>FR - A - 2 168 545 (BAYER)</u></p> <p>* Patentansprüche 1,6,10; Seite 9, Formel 7a und Seite 11, Zeile 18-19 *</p> <p>---</p>	1

Catégorie des documents cités
Kategorie der genannten Dokumente:
 X: particulièrement pertinent
von besonderer Bedeutung
 A: arrière-plan technologique
technologischer Hintergrund
 O: divulgation non-écrite
nichtschriftliche Offenbarung
 P: document intercalaire
Zwischenliteratur
 T: théorie ou principe à la base de
l'invention
der Erfindung zugrunde liegende
Theorien oder Grundsätze
 E: demande faisant interférence
kollidierende Anmeldung
 L: document cité pour d'autres raisons
aus andern Gründen angeführtes
Dokument
 &: membre de la même famille, document
correspondant
Mitglied der gleichen Patentfamilie;
übereinstimmendes Dokument

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

alle

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

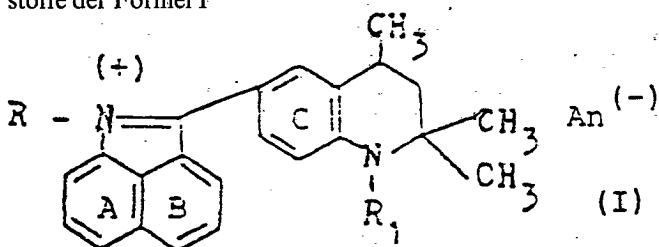
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

2. November 1977

Examinateur I.I.B./I.I.B. Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Farbstoffe der Formel I



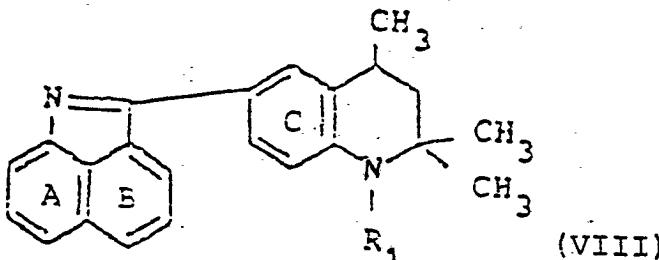
in der

R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest,

R₁ für einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest stehen, und

An[⊖] für ein Anion steht,

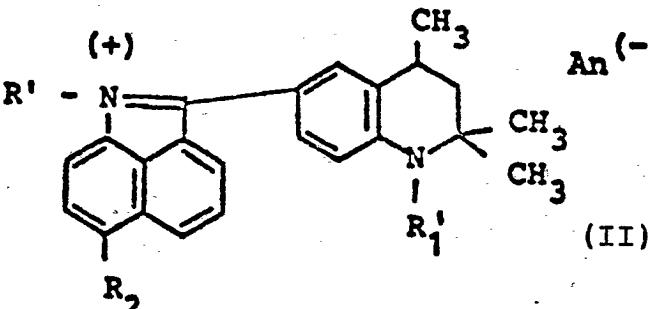
und in der die cyclischen und acyclischen Reste R und R₁ und die Ringe A, B und C einen oder mehrere nichtionische Substituenten und/oder Carboxygruppen enthalten können, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R und R₁ eine C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt oder enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel VIII



mit einem den Rest R einführenden Quaternierungsmittel R-An umsetzt, wobei, falls das Quaternierungsmittel ein Alkenoxid oder eine α,β-ungesättigte Carbonsäure oder ein Ester, Amid oder Nitril davon ist, eine ein Anion An[⊖] liefernde Säure zugegen ist, mit der Massgabe, dass R₁ eine C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt oder enthält, wenn der durch das Quaternierungsmittel eingeführte Rest R keine C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppe ist oder enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kationische Farbstoffe der Formel II

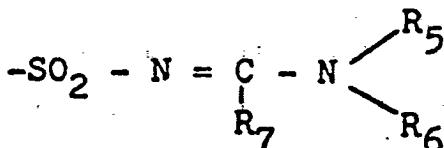


in der

R' für einen C₁–C₆-Alkylrest, der durch 1–3 Halogen-, C₁–C₄-Alkoxy-, Cyan-, C₁–C₄-Alkylcarbonyloxy-, Hydroxy-C₁–C₄-alkoxy-, Aminocarbonyl-, Carboxy-, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl- oder C₃- oder C₄-Alkenyloxy-Reste substituiert sein kann, für einen C₂–C₄-Alkenylrest, der ein- oder zweimal durch Halogen substituiert sein kann, für Cyclohexyl oder Benzyl und

R₁' für einen der unter R' genannten Reste stehen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R' und R₁' für einen C₂–C₄-Hydroxyalkylrest steht, und

R₂ für Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, Halogen, C₁- oder C₂-Alkoxy, Cyan, Aminocarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, C₁–C₄-Alkyl-, Benzyl- oder Phenylsulfonyl, C₁–C₄-Mono- oder -Dialkylaminosulfonyl oder einen Rest der Formel



steht, worin

R₅ für C₁–C₄-Alkyl,

R₆ für C₁–C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch 1–3 Halogen-, C₁–C₄-Alkyl- oder C₁–C₄-Alkoxygruppen substituiertes Phenyl, Benzyl oder Cyclohexyl oder

R₅ und R₆ gemeinsam mit dem Stickstoff für Mor-

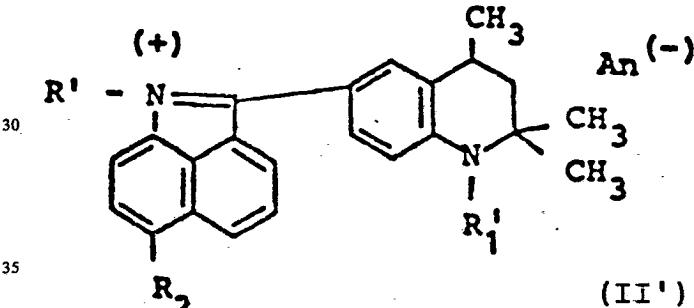
pholin, Piperidin, Piperazin oder Pyrrolidin,

R₇ für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl, und

An[⊖] für ein Anion stehen,

herstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kationische Farbstoffe der Formel II'



worin

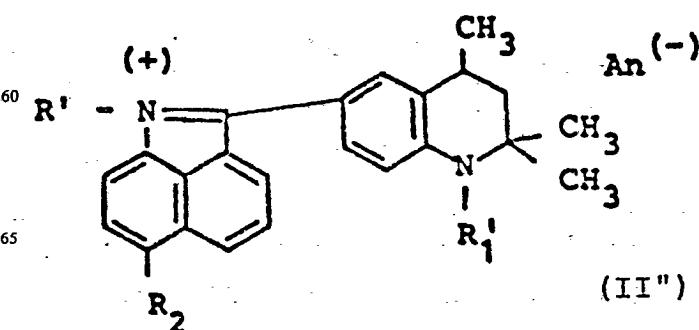
R' für C₂–C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Chloräthyl, Bromäthyl, Methoxyäthyl, Cyanäthyl, Acetoxyäthyl, Hydroxyäthoxyäthyl, Aminocarbonyläthyl, Carboxyäthyl, γ-Cyanopropyl, β-Hydroxy-γ-allyloxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-methoxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-äthoxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-butoxy-n-propyl, β-Chlor-n-propyl, β-Chlor-n-butyl; β-

45 Chlor-i-butyl, β,γ-Dichlor-n-propyl, β-Acetoxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-chlor-n-propyl, Vinyl, Allyl, Methallyl, Chlorallyl, Cyclohexyl oder Benzyl steht,

R₁' einen der für R' genannten Reste bedeutet, und in der mindestens einer der Reste R' und R₁' β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxy-n-propyl, γ-Hydroxy-n-propyl, β-Hydroxy-n-butyl, γ-Hydroxy-n-butyl oder β-Hydroxy-i-butyl bedeutet, und

R₂ für Wasserstoff oder Halogen steht, herstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man kationische Farbstoffe der Formel II''



worin

R' für Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, β -Cyanäthyl oder β -Chloräthyl und

R₁' für Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, β -Chloräthyl, β -Hydroxy-carbonyläthyl, β -Methoxyäthyl, β -Acetoxyäthyl, oder β -Hydroxyäthoxyäthyl stehen, wobei mindestens einer der Reste R' und R₁' β -Hydroxyäthyl, β -Hydroxy-n-propyl, γ -Hydroxy-n-propyl, β -Hydroxy-n-butyl, γ -Hydroxy-n-butyl oder β -Hydroxy-i-butyl bedeutet, und

R₂ für Wasserstoff, Chlor oder Brom steht, herstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R₁' β -Hydroxyäthyl ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R₂ Wasserstoff ist.

8. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhaltenen Farbstoffe zum Färben, Bedrucken und Massefärben natürlicher und synthetischer Materialien.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man saure Gruppen enthaltende Materialien, die vollständig oder überwiegend aus polymerisierten ungesättigten Nitrilen, aus sauer modifizierten Polyesterern oder aus sauer modifizierten Polyamiden bestehen, färbt, bedruckt oder in der Masse färbt.

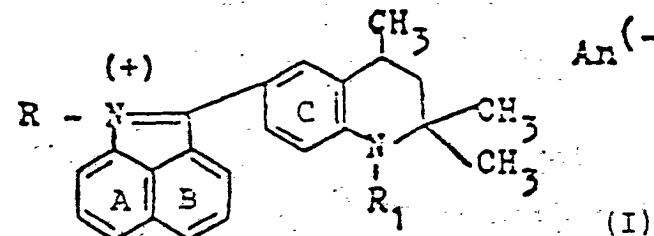
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Farbstoffe.

Aus der FR-A-2 168 545 und den JP-B-67/24535, 68/7021, 68/7022 und 72/24244 sind kationische Farbstoffe bekannt, die sich von den erfundungsgemäß herstellbaren Farbstoffen dadurch unterscheiden, dass sie entweder an den Kohlenstoffatomen des Tetrahydrochinolins unsubstituiert sind oder durch eine Chlor- oder Hydroxygruppe substituiert sind. Gegenüber den bekannten Farbstoffen zeichnen sich die neuen Farbstoffe durch eine bessere Lichtechtheit aus.

Aus der FR-A-2 247 513 sind kationische Farbstoffe bekannt, die sich von den erfundungsgemäß herstellbaren Farbstoffen dadurch unterscheiden, dass ihre Stickstoffatome nicht durch die für die neuen Farbstoffe charakteristische Hydroxyalkylgruppe substituiert sind.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die neuen Farbstoffe selbst im Vergleich zu diesen nahe verwandten Farbstoffen beispielsweise eine höhere Beständigkeit gegenüber Rhodanid-Ionen zeigen.

Das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung neuer kationischer Farbstoffe der Formel I



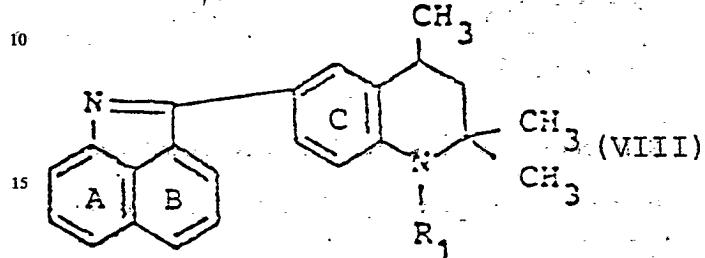
in der

R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest,

R₁ für einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest stehen, und

4.

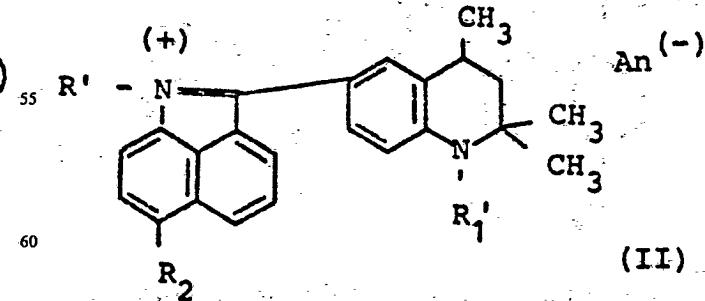
An⁽⁻⁾ für ein Anion steht, und in der die cyclischen und acyclischen Reste R und R₁ und die Ringe A, B und C einen oder mehrere nichtionische Substituenten und/oder Carboxygruppen enthalten können, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R und R₁ eine C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt oder enthält, ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel VIII



mit einem den Rest R einführenden Quaternierungsmittel R-20 An umsetzt, wobei, falls das Quaternierungsmittel ein Alkenylenoxid oder eine α , β -ungesättigte Carbonsäure oder ein Ester, Amid- oder Nitril davon ist, eine ein Anion An⁽⁻⁾ liefernde Säure zugegen ist, mit der Massgabe, dass R₁ eine C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt oder enthält, wenn der 25 durch das Quaternierungsmittel eingeführte Rest R keine C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist oder enthält.

Unter nichtionogenen Substituenten sind im Sinne der vorliegenden Erfindung im allgemeinen die in der Farbstoffchemie üblichen und unter den betreffenden Reaktionsbedingungen nicht dissoziierenden Substituenten zu verstehen wie Halogen, z. B. Fluor, Chlor, Brom, Alkylgruppen, insbesondere geradkettige oder verzweigte Alkylreste, Alkenylreste mit bevorzugt 2-4 C-Atomen, Aralkyl, Alkoxy oder Hydroxyalkoxy, Cycloalkoxy, Aralkoxy, Aryloxy, Aryloxyalkoxy, Alkylthio, Aralkylthio, Arylthio, Nitro, Cyan, Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyloxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyloxy, Alkylcarbonylamino, Arylamino, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonylamino, Ureido, N-Alkylureido, Aryloxy carbonylamino, Alkoxy carbonyl amino, Carbamoyl, N-Alkyl-carbamoyl, N,N-Dialkylcarbamoyl, N-Alkyl-N-aryl-carbamoyl, Sulfamoyl, N-Alkylsulfamoyl, N,N-Dialkylsulfamoyl, Alkylsulfonyl, Alkenylsulfonyl, Arylsulfonyl, Aralkylsulfonyl, Aryloxsulfonyl, Aryloxycarbonyl, Alkoxy sulfonyl, Alkyloxy carbonyl, Mono-, 45 Di- oder Trialkylsulfamidin, Alkylarylsulfamidin oder Alkylcycloalkylsulfamidin, wobei in den genannten Alkylresten vorzugsweise 1-4 C-Atome vorliegen. Bevorzugtes Aryl ist Phenyl, bevorzugtes Aralkyl ist Benzyl und bevorzugtes Cycloalkyl ist Cyclohexyl.

50 Bevorzugte erfundungsgemäß herstellbare neue Farbstoffe der Formel (I) sind solche, die der Formel (II)



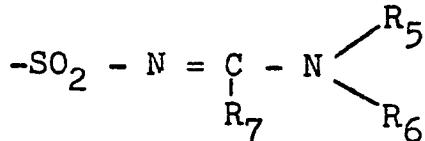
entsprechen, in der

65 R' für einen C₁-C₆-Alkylrest, der durch 1-3 Halogen-, C₁-C₄-Alkoxy-, Cyan-, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy-, Hydroxy-C₁-C₄-alkoxy-, Aminocarbonyl-, Carboxy-, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl- oder C₃- oder C₄-Alkenyloxyreste sub-

stituiert sein kann, für einen C₂–C₄-Alkenylrest, der einmal oder zweimal durch Halogen substituiert sein kann, für Cyclohexyl oder Benzyl und

R₁' für einen der unter R' genannten Reste stehen, mit der Massgabe, dass mindestens einer der Reste R' und R₁' für einen C₂–C₄-Hydroxyalkylrest steht, und

R₂ für Wasserstoff, C₁–C₄-Alkyl, Halogen, C₁- oder C₂-Alkoxy, Cyan, Aminocarbonyl, C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, C₁–C₄-Alkyl-, Benzyl- oder Phenylsulfonyl, C₁–C₄-Mono- oder -Dialkylaminosulfonyl oder einen Rest der Formel



steht, worin

R₅ für C₁–C₄-Alkyl,

R₆ für C₁–C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch 1–3 Halogen-, C₁–C₄-Alkyl- oder C₁–C₄-Alkoxygruppen substituierte Phenyl, Benzyl oder Cyclohexyl oder

R₅ und R₆ gemeinsam mit dem Stickstoff für Morphin, Piperidin, Piperazin oder Pyrrolidin,

R₇ für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl, und

An[⊖] für ein Anion stehen.

Hervorzuheben sind erfundungsgemäß herstellbare neue Farbstoffe der Formel (II), in der

R' für C₁–C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Chloräthyl, Bromäthyl, Methoxyäthyl, Cyanäthyl, Acetoxyäthyl, Hydroxyäthoxyäthyl, Aminocarbonyläthyl, Carboxyäthyl, γ-Cyanpropyl, β-Hydroxy-γ-allyloxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-methoxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-äthoxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-butoxy-n-propyl, β-Chlor-n-propyl, -β-Chlor-n-butyl, β-Chlor-i-butyl, β,γ-Dichlor-n-propyl, β-Acetoxy-n-propyl, β-Hydroxy-γ-chlor-n-propyl, Vinyl, Allyl, Methallyl, Chlorallyl, Cyclohexyl oder Benzyl steht,

R₁' einen der für R' genannten Reste bedeutet und in der mindestens einer der Reste R' und R₁' β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxy-n-propyl, γ-Hydroxy-n-propyl, β-Hydroxy-n-butyl, σ-Hydroxy-n-butyl oder β-Hydroxy-i-butyl ist und

R₂ für Wasserstoff oder Halogen steht.

Besonders interessant sind erfundungsgemäß herstellbare neue Farbstoffe der Formel (II), in der

R' für Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, β-Cyanäthyl oder β-Chloräthyl und

R₁' für Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, β-Chloräthyl, β-Hydroxycarbonyläthyl, β-Methoxyäthyl, β-Acetoxyäthyl, oder β-Hydroxyäthoxyäthyl stehen,

und in der mindestens einer der Reste R' und R₁' für β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxy-n-propyl, γ-Hydroxy-n-propyl, β-Hydroxy-n-butyl, δ-Hydroxy-n-butyl oder β-Hydroxy-i-butyl steht, und

R₂ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

Von den letztgenannten Farbstoffen sind diejenigen Beispiele besonders wertvoll, in denen R₁' β-Hydroxyäthyl ist. Von diesen ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Farbstoffe, die in Stellung R₂ Wasserstoff tragen.

Als anionische Reste An[⊖] kommen im allgemeinen die für kationische Farbstoffe üblichen organischen und anorganischen Anionen in Betracht.

Anorganische Anionen sind beispielsweise Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, Perchlorat, Hydroxyl, Reste von S-haltigen Säuren, wie Hydrogensulfat, Sulfat, Disulfat und Aminosulfat; Reste von Stickstoff-Sauerstoff-Säuren, wie Nitrat; Reste von Sauerstoff-säuren des Phosphors, wie Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat und Metaphosphat; Reste der Kohlensäure, wie Hydrogen-carbonat und Carbonat; weitere Anionen von Sauerstoff-

säuren und Komplexsäuren, wie Methosulfat, Äthosulfat, Hexafluorosilikat, Cyanat, Thiocyanat, Hexacyanoferrat(II), Hexacyanoferrat(III), Tri- und Tetrachlorozinkat, Tri- und Tetrabromozinkat, Stannat, Borat, Divanadat, Tetravanadat, Molybdat, Wolframat, Chromat, Bichromat und Tetrafluoroborat, sowie Anionen von Esteren der Borsäure, wie des Glycerinesters der Borsäure und von Esteren der Phosphorsäure, wie des Methylphosphats.

Organische Anionen sind beispielsweise Anionen gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren und Sulfonsäuren, wie Reste der Essigsäure, Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Hydroxyessigsäure, Aminoessigsäure, Methylaminoessigsäure, Aminoäthyl-sulfonsäure, Methylamino-

äthyl-sulfonsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, i-Buttersäure, 2-Methyl-buttersäure, 2-Äthyl-buttersäure, Dichlor-

essigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, 2-Chlor-

propionsäure, 3-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbuttersäure, 2-

Hydroxypropionsäure, 3-Hydroxypropionsäure, O-Äthyl-

glykolsäure, Thioglykolsäure, Glycerinsäure, Apfelsäure, Dodecyltetraäthylenglykolätherpropionsäure, 3-(Nonyl-

oxy)-propionsäure, 3-(Isotridecyloxy)-propionsäure, 3-(Iso-

tridecyloxy)-diäthylenglykolätherpropionsäure, Äther-

propionsäure des Alkoholgemisches mit 6 bis 10 Kohlen-

stoffatomen, Thioessigsäure, 6-Benzoylamino-2-chlor-

capronsäure, Nonylphenoltetraäthylenglykoläther-propionsäure, Nonylphenoldiäthylenglykoläther-propionsäure,

Dodecyltetraäthylenglykoläther-propionsäure, Phenoxy-

essigsäure, Nonylphenoxyessigsäure, n-Valeriansäure, i-Valeriansäure, 2,2,2-Trimethylessigsäure, n-Capronsäure, 2-

Äthyl-n-capronsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Palmitinsäure, n-Pelargonsäure, Laurinsäure, eines Gemisches aliphatischer Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoff-

atomen (Versatic-Säure 911 der SHELL), eines Gemisches aliphatischer Carbonsäuren mit 15 bis 19 Kohlenstoffatomen (Versatic-Säure 1519 der SHELL), des Kokosfettsäure-

Vorlaufs, der Undecancarbonsäure, n-Tridecancarbonsäure und eines Kokosfettsäuregemisches; der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotionsäure, Propargylsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, des Isomerengemisches aus

2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Iso-

sebacinsäure (Isomerengemisch), Weinsäure, Zitronensäure, Glyoxylsäure, Dimethyläther-α,α'-dicarbonsäure, Methylen-

bis-thioglycolsäure, Dimethylsulfid-α,α'-dicarbonsäure, 2,2'-

Dithio-di-n-propionsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Äthylen-bis-iminoessigsäure, Nitrilosulfonsäure, Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Chlormethansulfonsäure, 2-Chloräthansulfonsäure und 2-Hydroxyäthan-

sulfonsäure, Mersolat, d.h. C₈–C₁₅-Paraffinsulfonsäuren,

erhalten durch Hydrolyse der Sulfochlorierungsprodukte der entsprechenen n-Paraffine.

Geeignete Anionen cycloaliphatischer Carbonsäuren sind z. B. die Anionen der Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexen-3-carbonsäure, und Anionen araliphatischer Mono-

carbonsäuren sind z. B. Anionen der Phenylessigsäure, 4-

Methylphenylessigsäure und Mandelsäure.

Geeignete Anionen aromatischer Carbonsäuren sind beispielsweise die Anionen der Benzoesäure, 2-Methylbenzo-

säure, 3-Methylbenzoësäure, 4-Methylbenzoësäure, 4-tert.-

Butylbenzoësäure, 2-Brombenzoësäure, 2-Chlorbenzo-

säure, 3-Chlorbenzoësäure, 4-Chlorbenzoësäure, 2,4-Di-

chlorbenzoësäure, 2,5-Dichlorbenzoësäure, 2-Nitrobenzo-

säure, 3-Nitrobenzoësäure, 4-Nitrobenzoësäure, 2-Chlor-4-

nitrobenzoësäure, 6-Chlor-3-nitrobenzoësäure, 2,4-Dinitro-

benzoësäure, 3,4-Dinitrobenzoësäure, 3,5-Dinitrobenzo-

säure, 2-Hydroxybenzoësäure, 3-Hydroxybenzoësäure, 4-

Hydroxybenzoësäure, 2-Mercaptobenzoësäure, 4-Nitro-3-

methyl-benzoësäure, 4-Aminobenzoësäure, 5-Nitro-2-hydroxybenzoësäure, 3-Nitro-2-hydroxybenzoësäure, 4-Methoxybenzoësäure, 3-Nitro-4-methoxybenzoësäure, 4-Chlor-3-hydroxybenzoësäure, 3-Chlor-4-hydroxybenzoësäure, 5-Chlor-2-hydroxy-3-methylbenzoësäure, 4-Äthylmercapto-2-chlorbenzoësäure, 2-Hydroxy-3-methylbenzoësäure, 6-Hydroxy-3-methylbenzoësäure, 2-Hydroxy-4-methylbenzoësäure, 6-Hydroxy-2,4-dimethylbenzoësäure, 6-Hydroxy-3-tert.-butylbenzoësäure, Phthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäure, 4-Methoxyphthalsäure, Isophthalsäure, 4-Chlorisophthalsäure, 5-Nitro-iso-phthalsäure, Terephthalsäure, Nitrotetraphthalsäure und Diphenylcarbonsäure-(3,4), o-Vanillinsäure, 3-Sulfobenzoësäure, Benzoltecarbonsäure-(1,2,4,5), Naphthalintetra-carbonsäure-(1,4,5,8), Biphenylcarbonsäure-(4), Abietinsäure, Phthalsäuremono-n-butylester, Terephthalsäure-monomethylester, 3-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-carbonsäure-(2), 2-Hydroxynaphthoësäure-(1) und Anthra-chinoncarbonsäure-(2).

Als Anionen heterocyclischer Carbonsäuren geeignet sind beispielsweise die Anionen der Brenzsleimsäure, Dehydrozsleimsäure, Indolyl-(3)-essigsäure.

Geeignete Anionen aromatischer Sulfonsäuren sind z. B. die Anionen der Benzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäure-(1,3), 4-Chlorbenzolsulfonsäure, 3-Nitrobenzolsulfonsäure, 6-Chlor-3-nitrobenzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure-(4), Toluolsulfonsäure-(2), Toluol- ω -sulfonsäure, 2-Chlortoluol-sulfonsäure-(4), 2-Hydroxybenzolsulfonsäure, n-Dodecylbenzolsulfonsäure, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalinsulfonsäure-(1), Naphthalinsulfonsäure-(1), Naphthalindisulfonsäure-(1,4) oder -(1,5), Naphthalintrisulfonsäure-(1,3,5), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), 5-Nitronaphthalinsulfonsäure-(2), 8-Aminonaphthalinsulfonsäure-(1), Stilbendisulfonsäure-(2,2') und Biphenylsulfonsäure-(2).

Ein geeignetes Anion heterocyclischer Sulfonsäuren ist z. B. das Anion der Chinolinsulfonsäure-(5).

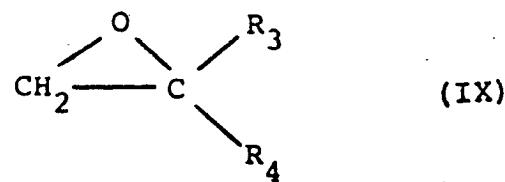
Weiterhin kommen beispielsweise die Anionen von Arylsulfin-, -phosphon- und -phosphonigsäuren, wie Benzolsulfin- und Benzolphosphonsäure in Betracht.

Bevorzugt sind farblose Anionen. Für das Färben aus wässrigem Medium sind solche Anionen bevorzugt, die die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs nicht zu stark beeinträchtigen. Für das Färben aus organischen Lösungsmitteln sind solche Anionen bevorzugt, die die Löslichkeit des Farbstoffs in organischen Lösungsmitteln fördern oder zumindest nicht negativ beeinflussen.

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren und die eventuell vorgenommene Reinigung des rohen Farbstoffes gegeben. Im allgemeinen liegen die Farbstoffe als Halogenide (insbesondere als Chloride oder Bromide) oder als Methosulfate, Äthosulfate, Sulfate, Benzol- oder Toluolsulfonate oder als Acetate vor. Die Anionen können in bekannter Weise gegen andere Anionen ausgetauscht oder durch Einwirkung von Säuren auf die Farbstoffbasen eingeführt werden.

Als Quaternierungsmittel geeignet sind beim erfindungsgemäßen Verfahren z. B. Alkylhalogenide, wie Methyljodid, Äthylbromid, β -Brom-propionitril, Äthylenchlorhydrin, β -Dimethylaminoäthylchlorid, oder β -Chloräthyl-methyläther; Alkenylhalogenide, wie Allylbromid; Alkynylhalogenide wie Propargylbromid; Cycloalkylhalogenide, wie Cyclohexylbromid; Aralkylhalogenide, wie Benzylchlorid oder 4-Methylbenzylbromid; Alkylsulfate, wie Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat; Arylsulfonsäurealkylester, wie Toluolsulfonsäuremethyl-, -äthyl-, -n-propyl-, - β -chloräthyl- oder - β -cyanäthyl-ester; ferner in Gegenwart einer das Anion An^\ominus bildenden Säure α,β -ungesättigte Carbonsäureester, -amide oder Nitrile, wie Acrylsäuremethylester,

Methacrylsäureäthylester, Methacrylsäureamid, Acrylnitril, Methacrylnitril sowie Äthylenoxid und Epoxide der Formel



10 in der

R_3 für Wasserstoff oder Methyl und
 R_4 für Methyl, Äthyl, Chlormethyl, Methoxymethyl, Äthoxymethyl, Propoxymethyl, Butoxymethyl, Allyloxy-methyl, Phenoxy-methyl oder Phenyl stehen.

15 Die Reaktion erfolgt vorzugsweise in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlor- oder Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Di-oxan, Chloroform, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

20 Geeignete, das Anion An^\ominus liefernde Säuren sind z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, wobei die flüssigen Carbonsäuren bei 25 der Alkylierung mit Äthylenoxid oder den Epoxiden der Formel (IX) zugleich als Lösungsmittel dienen können.

25 Die Farbstoffe eignen sich beispielsweise zum Färben, Bedrucken und Massefärben von saure Gruppen enthaltenden Materialien, vor allem von Produkten, die vollständig 30 oder überwiegend aus polymerisierten ungesättigten Nitrilen wie Acrylnitril und Vinylidencyanid oder aus sauer modifizierten Polyestern oder aus sauer modifizierten Polyamiden bestehen. Sie eignen sich weiterhin beispielsweise für die übrigen bekannten Anwendungen kationischer Farbstoffe, 35 wie das Färben und Bedrucken von Cellulose-Aacetat, Kokos, Jute, Sisal und Seide, von tannierter Baumwolle und Papier, zur Herstellung von Kugelschreiberpasten und Stempelfarben und zur Verwendung im Transferdruck und im Gummidruck. Die Färbungen und Drucke auf den zuerst genannten Materialien, insbesondere auf Polyacrylnitril, zeichnen sich beispielsweise durch ihr sehr hohes Echtheitsniveau 40 aus, vor allem durch sehr gute Licht-, Nass-, Reib-, Dekatur-, Sublimier- und Schweißechtheiten.

45 Die Farbstoffe zeigen im allgemeinen eine besondere Beständigkeit in Färbeflottern gegen Fremdionen, wie z. B. in Form von Rhodanidionen beim Nassspinnverfahren in das Färbebad gelangen.

Die Farbstoffe können einzeln oder in Mischungen angewendet werden.

50 Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Farbstoffe und ihre Gemische sind beispielsweise gut zum Färben von Formkörpern aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils, asymmetrischen Dicyanäthylen und sauer modifizierten aromatischen Polyestern in Chlorkohlenwasserstoffen als Färbebad geeignet, besonders, wenn sie die Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen fördernde Substituenten, wie z. B. die tertiäre Butylgruppe oder die Dodecylgruppe tragen, oder das Anion An^\ominus das Anion einer einbasischen organischen Säure mit < 30 Kohlenstoffatomen 55 ist.

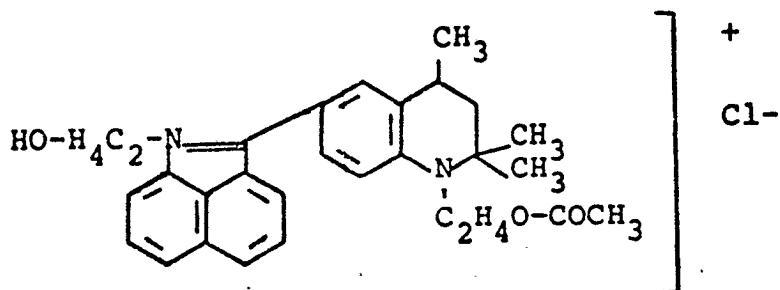
60 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

65 In eine Mischung von 26,1 Teilen N- β -Acetoxyäthyl-2,2,4-trimethyltetrahydrochinolin und 40 g Phosphoroxychlorid trägt man bei 60 °C unter Röhren allmählich 169 Teile Naphtholactam-(1,8) ein.

Man röhrt anschliessend 6 Stunden bei 60 °C nach und führt dann die Schmelze in 400 ml Eiswasser ein, dessen pH-Wert man durch Zugabe von Natriumbicarbonat dauernd neutral hält. Sobald alles Phosphoroxychlorid hydrolysiert ist, filtriert man die Farbbase ab und trocknet sie im Vakuum. 10 Teile der so hergestellten Farbbase verröhrt man mit 20 Teilen Eisessig, erwärmt die Lösung auf 85 °C und lei-

tet bei dieser Temperatur solange Äthylenoxid ein, bis die im Dünnschichtchromatogramm gut zu verfolgende Umsetzung beendet ist. Dann verdünnt man die Lösung mit 200 Teilen Wasser, gibt 40 Teile Siedesalz zu und stellt dann die erhaltene Suspension mit Salzsäure auf pH 1–2. Der Farbstoff wird abgetrennt und getrocknet. Er entspricht der Formel



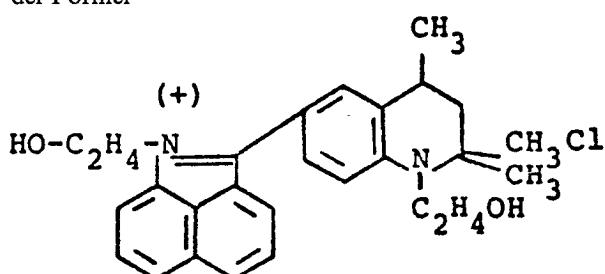
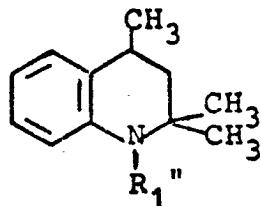
und färbt Materialien auf Polyacrylnitril und sauer modifizierten Polyester in blauem Farbton von sehr guten Echtheiten.

Beispiel 2

Man arbeitet zunächst wie in Beispiel 1. Die noch heiße Kondensationsschmelze trägt man nicht auf Eiswasser aus, sondern auf 300 Teile Wasser von Raumtemperatur. Diese Mischung erwärmt man auf 90 °C, röhrt 10 Minuten bei 90 °C und klärt die erhaltene Lösung mit 5 Teilen Aktivkohle. Das erhaltene Filtrat wird mit verdünnter Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Die ausgefallene Farbbase trennt man ab und trocknet sie im Vakuum.

Behandelt man die so hergestellte Farbbase analog dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren mit Äthylenoxid und arbeitet weiter wie dort angegeben, erhält man den Farbstoff

20 Kondensiert man analog der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise Naphtholactam-(1,8) mit den in folgender Tabelle angegebenen Tetrahydrochinolinen der Formel

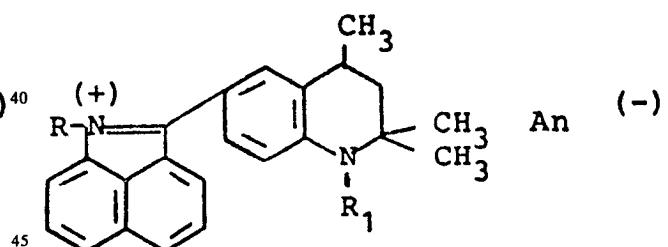


25

30

35

50



Er färbt Materialien aus Polyacrylnitril und sauer modifizierten Polyester in blauem Farbton von sehr guten Echtheiten.

deren Substituenten und Farbton auf PAN ebenfalls in der Tabelle enthalten sind.

Beispiel Nr.	R ₁ ''	quaterniert mit	R	R ₁	Farbton auf Polyacrylnitril
3	-C ₂ H ₄ -O-COCH ₃	Propylenoxid	-CH ₂ -CHOH-CH ₃	-C ₂ H ₄ -O-COCH ₃	blau
4	-C ₂ H ₄ -O-COCH ₃	Butylenoxid	-CH ₂ -CHOH-CH ₂ -CH ₃	-C ₂ H ₄ -O-COCH ₃	blau
5	-C ₂ H ₅	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₅	blau
6	-CH ₃	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	blau
7	-C ₂ H ₄ OH	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ Cl	blau
8	-C ₄ H ₉	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₄ H ₉	blau
9	-C ₂ H ₅	Propylenoxid	-CH ₂ CHOH-CH ₃	-C ₂ H ₅	blau
10	-C ₂ H ₅	Butylenoxid	-CH ₂ -CHOH-CH ₂ -CH ₃	-C ₂ H ₅	blau
11	-C ₂ H ₄ Cl	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ Cl	blau
12	-C ₂ H ₄ O-C ₂ H ₄ OH	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ O-C ₂ H ₄ Cl	blau
13	-C ₂ H ₄ OCH ₃	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OCH ₃	blau
14	-C ₂ H ₄ -O-COOCH ₃	Äthylenoxid	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ -O-COOCH ₃	blau

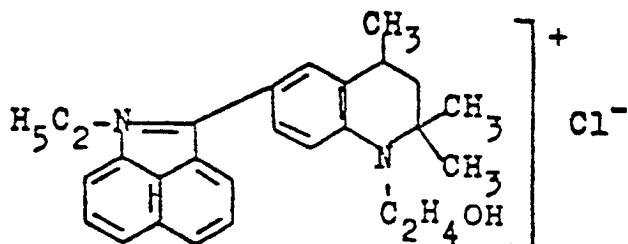
Die Farbstoffe 5, 6, 8 bis 11 und 13 sind ebenso nach dem in Beispiel 2 angegebenen Verfahren zugänglich. Aus-

serdem werden nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren folgende Farbstoffe erhalten:

Beispiel Nr.	R_1''	quaterniert mit	R	R_1	Farbton auf Polyacrylnitril
15	$-C_2H_4OCOCH_3$	Propylenoxid	$-CH_2-CHOH\ CH_3$	$-C_2H_4OH$	blau
16	$-C_2H_4OCOCH_3$	Butylenoxid	$-CH_2-CHOH\ CH_2\ CH_3$	$-C_2H_4OH$	blau
17	$-C_2H_4O\ COOCH_3$	Äthylenoxid	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	blau

Beispiel 18

Beispiel 10
Ein Gewebe aus Polyacrylnitril wird mit einer Druckpasta bedruckt, die in folgender Weise hergestellt wurde:
30 Teile des Farbstoffes der Formel



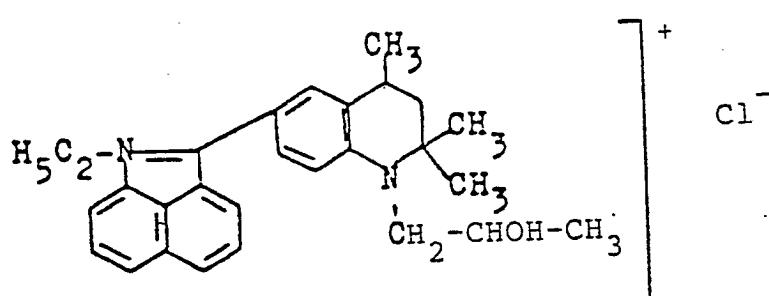
50 Teile Thiodiäthylenglykol, 30 Teile Cyclohexanol und 30 Teile 30%iger Essigsäure werden mit 330 Teilen heissem

Wasser übergossen und die erhaltene Lösung zu 500 Teilen Kristallgummi (Gummi arabicum als Verdickungsmittel) gegeben.

Schliesslich werden noch 30 Teile Zinknitratlösung zugesetzt. Der erhaltene Druck wird getrocknet, 30 Minuten gedämpft und anschliessend gespült. Man erhält einen blauen Druck von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 19

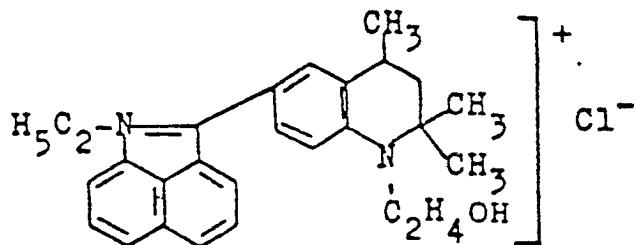
Sauer modifizierte Polyäthylenglykolterephthalatfasern werden bei 20 °C im Flottenverhältnis 1:40 in ein wässriges Bad eingebracht, das im Liter 3 bis 10 g Natriumsulfat, 0,1 bis 1 g Oleylpolyglykoläther (50 Mol Äthylenoxid je Mol Oleylkalkohol), 0-15 g Dimethylbenzyldodecylammoniumchlorid und 0,15 g des Farbstoffs der Formel



enthält und mit Essigsäure auf pH 4 bis 5 eingestellt wurde. Man erhitzt das Bad innerhalb von 30 Minuten auf 100 °C und hält es 60 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend werden die Fasern gespült und getrocknet. Man erhält eine blaue Färbung von sehr guten Echtheitseigenschaften.

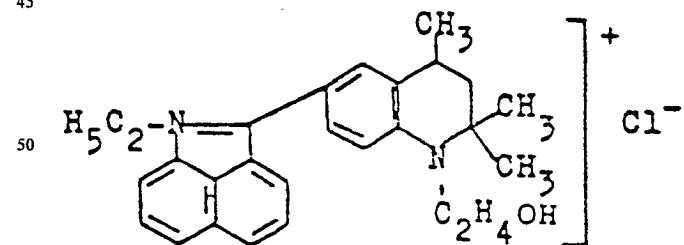
Beispiel 20

Polyacrylnitrilfasern werden bei 40 °C im Flottenverhältnis 1:40 in ein wässriges Bad eingebracht, das pro Liter 0,75 g 30%iger Essigsäure, 0,38 g Natriumacetat und 0,15 g des Farbstoffs der Formel



enthält. Man erhitzt innerhalb von 20–30 Minuten zum Sieden und hält das Bad 30–60 Minuten bei dieser Temperatur. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man eine blaue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

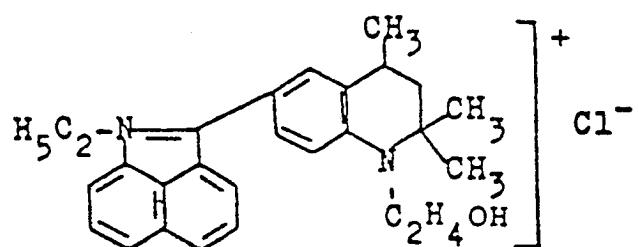
Beispiel 21



15 Gewichtsteilen Polyacrylnitril und 70 Gewichtsteilen Dimethylformamid wird eine Stammlösung hergestellt, die zu einer üblichen Spinnlösung von Polyacrylnitril zugesetzt und in bekannter Weise versponnen wird. Man erhält eine blaue Färbung von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 22

Sauer modifizierte synthetische Polyamidfasern werden bei 40 °C im Flottenverhältnis 1:40 in ein wässriges Bad eingebracht, das pro Liter 10 g Natriumacetat, 1 bis 5 g Oleylpolyglykoläther (50 Mol Äthylenoxid je Mol Oleyllalkohol) und 0,3 g des Farbstoffs der Formel



enthält und mit Essigsäure auf pH 4–5 eingestellt wurde. Man erhitzt innerhalb von 30 Minuten auf 98 °C und hält das Bad bei dieser Temperatur. Anschliessend werden die

10 Fasern gespült und getrocknet. Man erhält eine blaue Färbung.